

SULPHONATED POLYETHER KETONES, METHOD OF PRODUCING THEM AND THE USE THEREOF TO PRODUCE MEMBRANES

Patent number: JP11502249T

Publication date: 1999-02-23

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C08G65/48; C08G67/00; H01B1/12; H01M8/02; H01M10/40

- european: B01D71/52; C08G65/48; C08J5/22B2D; C25B13/08; H01M8/10E2

Application number: JP19960528077T 19960319

Priority number(s): DE19951010026 19950320; DE19951045642 19951207; DE19951048423 19951222; DE19961010303 19960318; WO1996EP01177 19960319

Also published as:



WO9629360 (A

EP0815160 (A1

Report a data error he

Abstract not available for JP11502249T

Abstract of corresponding document: **WO9629360**

The invention concerns a sulphonated aromatic polyether ketone containing units of general formula (II): [Ar-O-]p-Ar'-[[CO-Ar']x-O-Ar]m-[CO-Ar']y-[O-Ar']n-CO-, in which between 1 and 100 % of the O-phenylene-CO-units are substituted with an SO₃M group and the sulphonated and unsulphonated O-phenylene-CO-units and the sulphonated and unsulphonated O-phenylene-O units can be in any sequence; and in which Ar, Ar', M, x, n, m, y and p have the following meanings: Ar stands for a phenylene ring with p- and/or m-bonds; Ar' stands for a phenylene, naphthylene, biphenylene-, anthrylene- or other divalent aromatic unit; x, n and m are all, independently of one another, 0 or 1; y is 1, 2 or 3; p is 1, 2, 3 or 4; M stands for one or more elements selected with due consideration to ionic valencies from the following group: H, NR₄, in which R stands for H, C₁-C₄ alkyl, or a metal, preferably an alkali or alkaline earth metal or a metal of sub-group 8.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-502249

(43) 公表日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 G 65/48

C 0 8 G 65/48

67/00

67/00

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

10/40

10/40

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-528077
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 3月19日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 9月22日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP 96/01177
 (87) 国際公開番号 WO 96/29360
 (87) 国際公開日 平成8年(1996) 9月26日
 (31) 優先権主張番号 19510026. 3
 (32) 優先日 1995年3月20日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 19545642. 4
 (32) 優先日 1995年12月7日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国, フランクフルト・ア
 ム・マイン (番地なし)
 (72) 発明者 クラウス, ヨアヒム
 ドイツ連邦共和国デー-65929 フランク
 フルト・アム・マイン, ヨハネスアレー
 41
 (72) 発明者 デッカーズ, グレゴアール
 ドイツ連邦共和国デー-65929 フランク
 フルト・アム・マイン, ヨハネスアレー
 41
 (74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

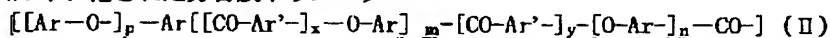
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン化されたポリエーテルケトン、その調製方法、及び膜製造としてのその使用

(57) 【要約】

*ルケトン。

式 (II) で表されるスルホン化された芳香族ポリエーテ*



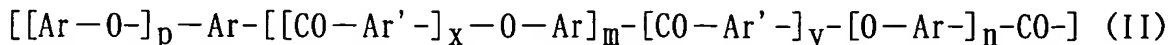
(式中、1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換されており、スルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-CO単位、並びにスルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-O単位が、相対的に所望の順序であってもよく; Ar、Ar'、M、x、n、m、y、及びpが、以下のように定義される: Arは、パラ及び/又はメタ結合のフェニレン環であり; Ar'は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ピフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳

香族単位であり; x、n、及びmは、互いに独立で、0又は1であり; yは、0、1、2又は3であり; pは、1、2、3又は4であり; 並びにMは、イオン価を考慮に入れて、一つ又はそれ以上の、以下の基から選択される要素であり: H⁺、NR₄⁺ (ここで、R=H若しくはC₁-C₄-アルキル基である) 又は金属、好ましくは、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属、又は第8亜族の金属である。ただし、p=1、m=0、y=2、n=1である組み合わせが除外される。)

(2)

【特許請求の範囲】

1. 下記式 (II) で表される単位を含む、スルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。



(式中、1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換されており、スルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-CO単位、並びにスルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-O単位が、相対的に所望の順序であってもよく；

Ar、Ar'、M、x、n、m、y、及びpが、以下のように定義される：

Arは、パラ及び／又はメタ結合のフェニレン環であり；

Ar'は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ピフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳香族単位であり；

x、n、及びmは、互いに独立で、各々は0又は1であり；

yは、0、1、2又は3であり；

pは、1、2、3又は4であり；並びに

Mは、イオン価を考慮に入れて、下記の群から選択される一つ又はそれ以上の要素であり：H⁺、NR₄⁺（R=H若しくはC₁-C₄-アルキル基である）、又は金属であり、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は第8亜族の金属である。）

2. 式 (III) の単位を含む、請求項1に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。

3. 式 (IV) の単位を含む、請求項1に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。

4. 式 (V) の単位を含む、請求項1に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。

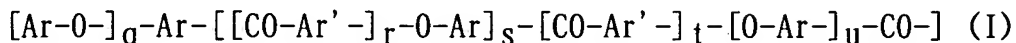
5. 式 (II)、(III)、(IV)、(V) 又は (VI) の少なくとも二つの単位を含む、請求項1に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。

6. スルホン化されたポリエーテルケトンを調製する方法であって、

(3)

前記ポリエーテルケトンでは、1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換されており；

下記式(I)で示されるポリエーテルケトンを、94重量%乃至97重量%の硫酸へ溶解する工程と；



(式中、Ar、Ar'、q、r、s、t及びuが、以下のように定義される：

Arは、パラ及び／又はメタ結合のフェニレン環であり；

Ar'は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ビフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳香族単位であり；

r、u、及びsは、互いに独立で0又は1であり；

tは、0、1、2、又は3であり；並びに

qは、0、1、2、3又は4である。)

得られた溶液へ適切な温度でスルホン化剤を添加する工程と；

O-フェニレン-CO単位の望ましいスルホン化度が達成された直後に後処理する工程と；並びに、

必要により、スルホン酸基をその塩の形態へ変換する工程とからなる方法。

7. 溶解温度が10℃乃至80℃の範囲である、請求項6に記載の方法。

8. スルホン化温度が10℃乃至100℃の範囲である、請求項6乃至7の1以上に記載の方法。

9. スルホン化剤添加後の溶液の温度が少なくとも30℃である、請求項6乃至8の1以上に記載の方法。

10. 使用されたスルホン化剤が、硫酸、発煙硫酸、オレウム、クロロスルホン酸、三酸化硫黄又はかかる化合物の混合物である、請求項6乃至9の1

以上に記載の方法。

11. 硫酸濃度が98重量%乃至100重量%、又はオレウム濃度がSO₃重量濃度で0.01%乃至15重量%になるまで、オレウムを硫酸に溶解されたポリエーテルケトンへ添加する、請求項6乃至10の1以上に記載の方法。

12. Ar'がフェニレン基である、請求項6乃至11の1以上に記載の方法。

(4)

13. 式 (I I) 、 (III) 、 (IV) 、 (V) 及び (V I) のうち少なくとも二つの異なる単位から合成されたコポリマーである芳香族ポリエーテルケトンを用いた、請求項6乃至11の1以上に記載の方法。

14. 異なる芳香族ポリエーテルケトンの混合物が用いられ、かつ、前記芳香族ポリエーテルケトンの少なくとも一つが、式 (III) 、 (IV) 、 (V) 又は (V I) の単位から合成されている、請求項6乃至11の1以上に記載の方法。

15. 非スルホン化単位がCO-フェニレン-CO単位である芳香族ポリエーテルケトンを用いた、請求項6乃至14の1以上に記載の方法。

16. 式 (III) のポリエーテルケトンが、80℃以下にて95重量%乃至97重量%の硫酸に溶解され、そして、10℃乃至80℃にて95重量%乃至99重量%の硫酸中でスルホン化される、請求項6に記載の方法。

17. 式 (IV) のポリエーテルケトンが、80℃以下にて95重量%乃至97重量%の硫酸に溶解され、そして、30℃乃至90℃で95重量%乃至97重量%の硫酸中でスルホン化される、請求項6に記載の方法。

18. 式 (V) のポリエーテルケトンが、80℃以下にて95重量%乃至97重量%の硫酸に溶解され、そして、50℃乃至100℃で95重量%乃至97重量%の硫酸中でスルホン化される、請求項6に記載の方法。

19. スルホン化されたポリエーテルケトンを調製する方法であって、

ポリエーテルケトンを94重量%乃至97重量%の硫酸に溶解する工程と；

硫酸中、発煙硫酸中、オレウム中、クロロスルホン酸中又はそれらの混合物中でポリエーテルケトンをスルホン化する工程と；並びに、

望ましいスルホン化度が達成された直後に反応混合物を後処理する工程と

からなり、

1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換される方法。

20. 請求項1乃至5の1以上に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトンを含む、ポリマー電解液。

21. 式 (II) 、 (I I I) 、 (I V) 、 (V) 及び／または (V I) のポリエ

(5)

ーテルケトンを少なくとも1重量%含む、請求項20に記載のポリマー電解液。

22. 非プロトン性極性溶媒を主要成分として含む、請求項20に記載のポリマー電解液。

23. スルホン化又は非スルホン化ポリマー並びに、必要であれば、少量の助剤を、さらに含む、請求項20に記載のポリマー電解液。

24. 非対称の膜を製造するための、請求項20乃至23の1以上に記載のポリマー電解液の使用。

25. 凝集性フィルムを製造するための、請求項20乃至23の1以上に記載のポリマー電解液の使用。

26. 二つのポリマー電解質の表面の間に特に強い接触を確立するための、請求項20乃至23の1以上に記載のポリマー電解液の使用。

27. 溶液を沈殿剤と接触させた後に、多孔性の又は粗い表面を得るための、請求項20乃至23の1以上に記載のポリマー電解液の使用。

28. ポリマー電解液を調製するため、及び／又はポリマーフィルムを製造するための、請求項1乃至5の1以上に記載のポリマーの使用。

29. 例えば燃料電池又は電解槽といった、電気化学電池における、請求項1乃至5及び／又は28の1以上に記載のポリマーの使用。

30. 請求項1乃至5の1以上に記載のポリマー電解質を含む、5 μ m乃至1 mmの厚さを有するフィルム。

(6)

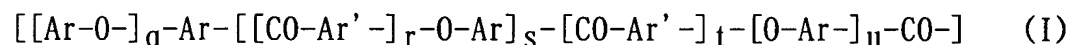
【発明の詳細な説明】

スルホン化されたポリエーテルケトン、その調製方法、及び膜製造としてのその使用

本発明は、スルホン化された芳香族ポリエーテルケトンからなるポリマー電解質、かかるポリマー電解質の調製方法、かかるポリマー電解質の使用、並びにかかるポリマー電解質の溶液、及びかかる溶液の使用に関するものである。

スルホン化されたポリエーテルケトンは、陽イオン交換体を構成する。かかるポリエーテルケトンは膜物質として、例えば限外濾過、脱塩、及び微生物の除去において有用であり、それは多くの場合、かかるポリエーテルケトンが、水の存在下でさえも構造的に安定であるからである。スルホン化されたポリエーテルケトンは、プロトン及びカチオン伝導物質であり、電気透析又は電気化学電池の構成要素として有用である。

出発原料は下記式 (I) で示される芳香族ポリエーテルケトンである。



(式中、Arは、パラ及び／又はメタ結合のフェニレン環であり；

Ar' は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ピフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳香族単位であり；

r、u、及びsは互いに独立で、各々は0又は1であり；

tは0、1、2又は3であり；並びに

qは0、1、2、3又は4である。)

q=1、r=0、s=1、t=0、及びu=0であるポリマーは、ピクトレックス® (Victrex®) という商標で商業的に入手可能である。 q=1、r=0、s

=0、t=0、及びu=0であるポリマーも、同様にピクトレックスとして製造される。更に、q=1、r=0、s=0、t=2、及びu=1であり、かつ、

Ar が1, 4-フェニレンであるポリマーはウルトラペック® (Ultrapec®) と

いう商標で商業的に入手可能である。

(7)

ポリエーテルケトン は容易に入手できる。ポリエーテルケトンは、基本的に求電子的フリーデルクラフツ重縮合反応によって合成され、かかる反応において、適当な芳香族二価酸ハライドと芳香族エーテルとが反応する。この可能性は、例えば、米国特許第3 065 205号、GB-971 277、米国特許第3 44-1 538号、GB-1 387 303、及びWO84-03891、並びに論文、Iwakura, Y., Uno, K. 及びTaniguchi, T. J., Polym. Sci., Pat. A-1, 6, 3345 (1968)に記載されている。加えて、エーテルケトンは求核的芳香族置換反応によって得ることができる。そのため、以下に記載されているように、適切な芳香族ビスジオールが芳香族ビスハロケトンと反応する、例えば：R. A. Clendinning, A. G. Farnham, W. F. Hall, R. N. Johnson及びC. N. Merriam, J. Polym. Sci. A1, 5, 2375, (1967)、GB-1 177 183、GB-1 141 421、EP-0 001 879、米国特許4 108 837、米国特許4 175 175、T. E. Attwood, A. B. Newton, J. B. Rose, Br. Polym. Journ., 4, 391, (1972); T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose, P. A. Staniland, Polymer, 22, 1096, (1981)。

一部の前記ポリエーテルケトン由来のスルホン化されたポリエーテルケトンの調製は、EP-A-008 895、EP-A-041 780及びEP-A-575 807に記載されている。

EP-A-008 895によると、スルホン化されるポリマーは、室温にて98重量%の硫酸に懸濁される。溶解プロセスとスルホン化は同時に起こり、徐々に、高い粘性のある溶液を与える。かかる溶液は、そのままの濃度であるか、又は同じ温度にて同じ濃度の硫酸にて希釈される。反応は非常にゆっくりと進行する。10週間が経過する前までは、スルホン化可能なフェニレン単位のうちの90%しかスルホン化されていない。用いられたポリエーテルケトンにおいて、エーテル架橋とCO架橋の数の比はおおよそ2:1

である。EP-A-008 895によると、前記の条件下ではO-フェニレン

(8)

—O単位のみがスルホン化される。

EP-A-041 780の方法によると、コポリマーを構成する芳香族ポリエーテルケトンは、高温にてスルホン化される。一部のモノマー単位(A)のみがスルホン化可能であり、別のモノマー単位(B)はスルホン化されない。従って、スルホン化度はA/Bの比によって制御することができる。しかしながら、ここにおいても反応条件は溶解プロセス及びその後において変化しない。対応するホモポリマー(A)は、前記の条件下において過剰にスルホン化され、それゆえ水に可溶な化合物を与える。この場合、スルホン化が、まさにポリマーの溶解プロセスで起こるために、スルホン化度を制御すること、及び低スルホン化生成物を得ることは困難である。EP-A-041 780の方法によると、同様に、前記の条件下ではO-フェニレン-O単位のみがスルホン化される。

EP-A-575 807に記載の方法の場合、スルホン化されるポリマーは、室温にて、94重量%乃至97重量%濃度の硫酸に溶解される。溶解プロセス及びポリマーの部分的スルホン化は同時に起こり、徐々に粘性の溶液を与える。硫酸濃度が98重量%乃至99.9重量%になるまで、スルホン化剤が加えられる。溶液は望ましいスルホン化度に到達するまで保たれ、続いて後処理される。かかる条件下では、O-フェニレン-O単位のみがスルホン化され、O-フェニレン-CO単位は攻撃を受けないままである。このことは、Daoustら(Polymer, Vol. 35 (25), 5491-5497 (1994))によって確認されており、スルホン化プロセスは、一つの繰り返し単位あたり一つのスルホン酸基に限られており、また二つのエーテル単位に囲まれているフェニレン環の四つの等価な位置のうちの一つの位置に限られている。他の二つのフェニレン環は、Daoustによると、近傍のケトン単位によって非常に不活性化されているために、ここではスルホン化が起らない。

クロロスルホン酸又はSO₃/トリエチルフォスフェイト複合体を用いたポリエーテルケトンのスルホン化においては、かなりの量の架橋及びポリマー主鎖の分解が観測される(Marvelら, Journal of Polymer Science,

Polymer Chem. Edition, vol. 23, 2205-2223 (1985) 及び

(9)

Bishopら, *Macromolecules*, vol. 18, 86-93 (1985)。

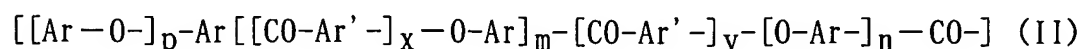
先行技術の方法において、用いられたポリエーテルケトンのO-フェニレンーO単位のみがスルホン化され、O-フェニレンーCO単位及びCO-フェニレンーCO単位は、全くスルホン化されないか若しくは非常に少量しかスルホン化されない、又は、より厳しい条件が用いられた場合、架橋若しくはポリマー主鎖の破壊が起こる。O-フェニレンーO単位を持たないポリマーはいかなる程度もスルホン化することができない。比較的厳しい反応条件が用いられた場合、得られる生成物は一般の溶媒に不溶で、それゆえに溶液にしてさらに加工処理することができないか、又はできたとしてもかなりの困難を伴う。

先行技術によると、ポリエーテルケトン中のO-フェニレンーCO単位がスルホン化されるということは期待できない。同様に、先行技術からは、対応するスルホン化された生成物が一般の溶媒に溶解するという期待はできない。先行技術においては、架橋又はポリマー主鎖の分解が起こることなしに、ポリエーテルケトン中のケト基のすぐ隣のフェニレン環の穏やかなスルホン化を達成することは不可能であるとみなされている。

本発明の目的は、それゆえに、O-フェニレンーO単位のみならずO-フェニレンーCO単位もスルホン化可能となる、式(I)のポリエーテルケトンの穏やかで制御できるスルホン化の方法を提供すること、及び、そうすることによって、新規なスルホン化されたポリエーテルケトンを得ることである。さらなる目的は、かかるポリマーの溶液を調製することである。

驚くべきことに、現在明らかになったことであるが、本発明のポリマーは、O-フェニレンーO単位のみならずO-フェニレンーCO単位をも制御された状態で十分にスルホン化することができ、得られた生成物はある程度以上スルホン化されると可溶となる。O-フェニレンーCO単位のみから構成されるポリマーであってさえも、スルホン化の対象となる。

従って、本発明は、下記式(II)で表される単位を含む、スルホン化された芳香族ポリエーテルケトンを提供する。



(10)

(式中、1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換されており、スルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-CO単位、並びにスルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-O単位は、相対的に所望の順序であってもよく、

また、Ar、Ar'、M、x、n、m、y、及びpは、以下のように定義される：

Arは、パラ及び／又はメタ結合のフェニレン環であり；

Ar'は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ビフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳香族単位であり；

x、n、及びmは、互いに独立で、各々は0又は1であり；

yは、0、1、2又は3であり；

pは、1、2、3又は4であり；並びに

Mは、イオン価を考慮に入れて、下記の群から選択される一つ又はそれ以上の要素であり、 H^+ 、 NR_4^+ (R=H若しくはC₁-C₄-アルキル基である。)

、又は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、若しくは、第8亜族の金属であり、好ましくは、 H^+ 、 NR_4^+ 、Na、K、Ca、Mg、Fe、又はPtである。)

本発明は同様に、式(II)の単位を含む、前記のスルホン化されたポリエーテルケトンの調製方法、及び、かかるポリマーを含むポリマー電解液の調製方法を提供し、並びに、かかるポリマー電解液の使用も提供する。

本発明による方法を用いることにより、O-フェニレン-CO単位においてさえも、式(I)の単位を有する芳香族ポリエーテルケトンをスルホン化することが可能である。

出版された文献に従うと、スルホン化はポリエーテルケトンのO-フェニレン-O単位で優先的に起こることがわかる。驚くべきことに、本発明の方法によると、かなりの割合のO-フェニレン-CO単位も同様にスルホン化されることがわかり、そのスルホン化度は比較的高いものである。

本発明の方法は、94重量%乃至98重量%濃度の硫酸への芳香族ポリエ

ーテルケトンの溶解、硫酸の濃度が98重量%乃至100重量%になるまで又はオレウムの濃度がSO₃の重量において0.01%乃至15%になるまでの得ら

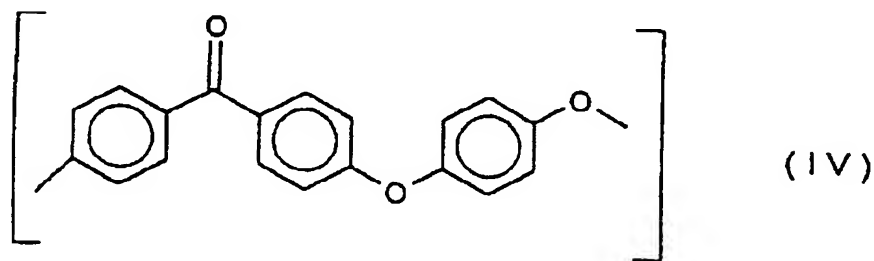
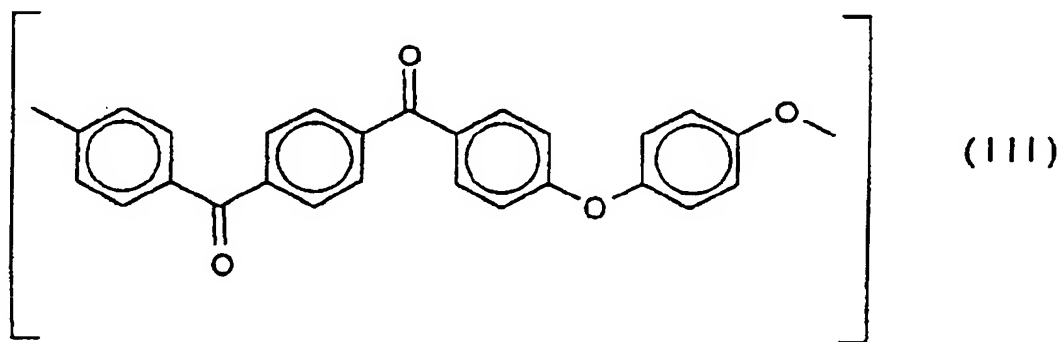
(11)

れた溶液へのスルホン化剤の添加、適切な反応温度の確立、及び、望ましいスルホン化度に達した直後の反応混合物の後処理、を含む。

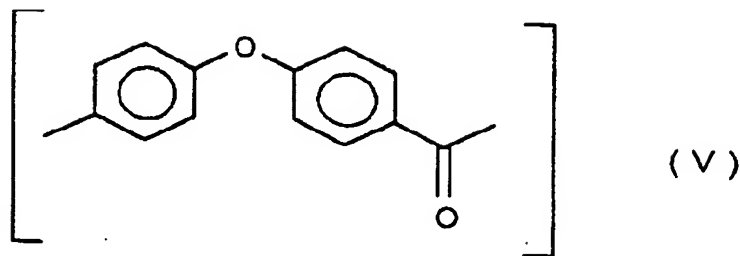
芳香族ポリエーテルケトンは、好ましくは穏やかな条件下で、すなわち、スルホン化がかなり抑制できるか又はまだ起こらない条件下で、硫酸に溶解される。溶解に用いられる硫酸の濃度は、好ましくは94重量%乃至97重量%濃度である。選択される溶解温度は、この段階におけるスルホン化反応を実質的に避けるために、可能な限り低いものである。概して、溶解温度は10℃乃至80℃の範囲であり、特に20℃乃至80℃の範囲であり、好ましくは30℃乃至60℃の範囲である。

スルホン化されるポリマーの全ての二価芳香族基であるAr及びAr'は、特にフェニレン、好ましくは1,4-フェニレンである。

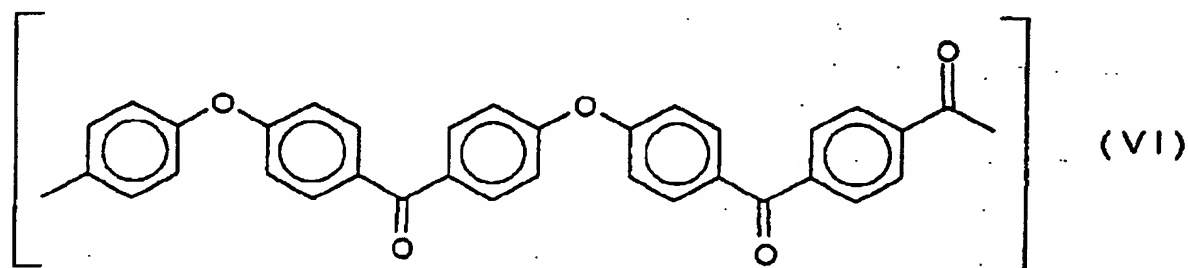
式(III)、(IV)及び(V)のホモポリマーを用いることが好ましく、これにより得られる本発明のポリエーテルケトンは、これらの式からなる単位であってスルホン化されたものを含む。制御された条件下において、記載されているスルホン化プロセスは、O-フェニレン-CO単位においてさえも、ポリエーテルケトンのスルホン化を可能にする。



(12)



さらに好ましい実施様態において、スルホン化されるポリエーテルケトンは、式 (I I)、(III)、(IV)、(V) 及び (V I) のうち、少なくとも二つの異なる単位を含むコポリマーである。



式 (III) のホモポリマーについて、例えば、80℃以下での溶解工程の後に、95重量%乃至97重量%の硫酸中室温で5 h 経過した後では、一つの繰り返し単位基準で14 mol%より小さいスルホン化度が観測された。

式 (IV) のホモポリマーについて、例えば、80℃以下での溶解工程の後に、95重量%乃至97重量%の硫酸中室温で24 h 経過した後、次いで、30℃乃至90℃の範囲のスルホン化温度では、一つの繰り返し単位基準で約25 mol%のスルホン化度が観測された。

式 (V) のホモポリマーについて、例えば、80℃以下での溶解工程の後に、95重量%乃至97重量%の硫酸中室温で24 h 経過した後では、一つの繰り返し単位基準で約12 mol%のスルホン化度が観測された。

好ましい溶解条件は、スルホン化度が、一つの繰り返し単位基準で、35 mol%以下となるものである。溶解プロセスの間、主鎖のスルホン化は十分抑制される。調査により、溶解プロセスの間に分解が起こらないことが明らかとなった。

硫酸濃度を増加させるため、及びスルホン化を行うために使用されるスルホン化剤としては、硫酸、発煙硫酸、オレウム、クロロスルホン酸、及び三酸化硫黄

(13)

を用いることが好ましい。

ポリエーテルケトンのスルホン化の挙動は、 O -フェニレン- O 単位と O -フェニレン- CO 単位と CO -フェニレン- CO 単位の比の関数、及びポリマー主鎖における前記単位の連続する数の関数として変化する。フェニレン環の電荷の変化は、そのスルホン化の挙動に直接的な効果がある。しかしながら、フェニレン環の電荷の変化によって副反応もまた影響を受ける；反応パラメーターの組み合わせ-硫酸の濃度、反応温度及び反応継続時間-が、 O -フェニレン- O 単位及び O -フェニレン- CO 単位がどの程度スルホン化されるか、並びにスルホン基を介しての架橋又は主鎖の分解がどの程度起こるかを、決定する。

従って、各々のポリエーテルケトンでは、高い比率でスルホン化された O -フェニレン- O 単位を得る一方、架橋反応と主鎖の分解を最小にするための理想的な反応パラメーターが異なるであろう。本発明の方法の特徴は、最も適切なパラメーターの組み合わせを選択することにより、スルホン化反応の非常に有利な進行を確実にすることである。

一般的な法則として、電子に富んだ芳香族構造は優先的にスルホン化される。スルホン化において異なる反応サイトが利用できる場合、すなわち出発原料ポリマーが電子密度の異なる様々な芳香族構造を有する場合、反応サイトの選択性はとりわけそれぞれの反応パラメーター（時間、温度、酸の濃度）に依存する。

O -フェニレン- CO 単位において好ましいスルホン化度を得るためには、

出発原料ポリマーの構造に依存する異なる選択性が望ましい。それゆえに、出発原料ポリマーの構造に依存して、反応パラメーターの異なる組み合わせが特に好まれる。

ポリエーテルケトンはそれゆえに、その芳香族構造の電子状態に従って細別される。

O -フェニレン- O 単位はより電子に富んでおり、それゆえに O -フェニレン- CO 単位より容易にスルホン化でき、 O -フェニレン- CO 単位は今度は CO -フェニレン- CO 単位より容易にスルホン化できる。ポリエーテルケトンのスルホン化能（ S ）の測定は、

(14)

$$S = 4EE + EK - KK$$

で示され、式中、

Sは、スルホン化能パラメーターであり；

EEは、ポリマーの芳香族構造におけるO-フェニレン-O単位の百分率であり；

EKは、ポリマーの芳香族構造におけるO-フェニレン-CO単位の百分率であり；

KKは、ポリマーの芳香族構造におけるCO-フェニレン-CO単位の百分率である。

それゆえに：

$$EE + EK + KK = 100\%$$

である。

反応パラメーターの好ましい組み合わせを選ぶ際に、比率Vもまた考慮に入れなくてはならない：

$$V = EE / EK$$

一般的に下記のようなことが仮定できる：

1. Vの値がより大きくなれば、高い比率でスルホン化されたO-フェニレン-CO単位を得るためにはより厳しい反応条件が必要とされる；
2. スルホン化能Sがより小さくなれば、望ましいスルホン化度を得るためにはより長い時間及び又はより厳しい反応条件が必要とされる；並びに
3. 反応条件がより厳しくなり及び反応時間がより長くなれば、副反応の起こる程度はより増大する。

スルホン化されるポリマーが上記の概要に従って細別されると、以下の分類に帰着する：S>150%であるポリマーは容易にスルホン化することができ、150%>S>80%であるポリマーは中程度にスルホン化することができ、そして、S<80%であるポリマーはスルホン化することが困難である。

上記のことを考慮に入れて、ある反応パラメーターの組み合わせが、望ましいスルホン化生成物を調製するために特に適切であるということが明らかである。

(15)

異なる組み合わせは必要とする生成物を与えない。表中の実施例はこの相互関係を明らかにする。

例えば、中程度にスルホン化されうる式(III)のポリエーテルケトンについて考えてみると(表1)、与えられた温度に対して、反応時間が長くなるとともに、スルホン化されたO-フェニレン-CO単位の比率が増大することがわかる。この場合、O-フェニレン-CO単位のスルホン化が、調整しうる期間内で起き、かつ、望ましくない副反応のほとんどを除外できるような温度レベルを設定することが可能である。しかしながら、ある温度限界(60℃)以下では、比較的長い反応時間の場合においても、エーテルケトン単位のスルホン化は、最小限しか観測されないか、又は全く観測されない。同様のことが反応の際の硫酸濃度においても適用される。従って、90重量%以下の硫酸濃度においては、適切に長い反応時間の場合においても、O-フェニレン-CO単位のスルホン化は観測されない。一方、90重量%より高く99重量%以下の硫酸濃度においては、中程度の温度において、短い反応時間でも明確なスルホン化が観測され、かかるスルホン化度は、温度を保ったま

ま反応時間を長くすることにより、さらに増大させることができる。反応パラメーターの適切な組み合わせにより、本発明の方法によれば、穏やかな条件下において、エーテルケトン単位が高い程度(1%乃至50%)でスルホン化されたポリマーを得ることができ、その際に分解副反応は十分抑制できる。反応パラメーターの適切な組み合わせにより、エーテルケトン単位が高い程度(1%乃至100%)でスルホン化されたポリマーを比較的厳しい条件下で得るために、本発明の方法を用いることができる。

本発明によってスルホン化されたポリマーを調製する際に、例えば、硫酸濃度が98重量%乃至100重量%になるまで又はオレウム濃度がSO₃重量濃度で0.01%乃至15%になるまでのオレウムの添加、特に硫酸濃度が98.5重量%乃至100重量%になるまで又はオレウム濃度がSO₃重量濃度で0.01%乃至5%になるまでのオレウムの添加、及び好ましくは硫酸濃度が98.5重量%乃至100重量%になるまで又はオレウム濃度がSO₃重量濃度で0.01

(16)

%乃至1%になるまでのオレウムの添加によって、硫酸の濃度は溶解プロセスの後に増加される。

実際のスルホン化の間、反応温度は溶解プロセスの間より高くても良いし、あるいは、より低くても良い。スルホン化は、概して、10℃乃至100℃の範囲の温度で、好ましくは30℃乃至95℃の温度範囲で、特に好ましくは50℃乃至90℃の温度範囲で行われる。温度の上昇及び反応時間の増加は、ともにポリマーのスルホン化度を高くする。スルホン化剤を添加した後の溶液の温度は、特に30℃以上である。典型的な反応時間は、45分乃至24時間の範囲で、好ましくは1時間乃至8時間の間、特に好ましくは1時間乃至4時間の範囲である。望ましいスルホン化度に達すると即座に反応を終了し、そして、例えば水性媒体中でポリマーを沈殿し、単離し、次いで、乾燥する。

調査により、スルホン化反応の間、ポリマー主鎖の分解は少量しか起こらないことがわかった。用いられる芳香族ポリエーテルケトン中に存在する全ての $\text{O}-\text{フェニレン}-\text{CO}$ 単位は本発明の方法ではスルホン化されない。

従来のポリマー中のスルホン化された $\text{O}-\text{フェニレン}-\text{O}$ 単位に対する、

スルホン化された $\text{O}-\text{フェニレン}-\text{CO}$ 単位の利点は、とりわけ、 SO_3H 基又は SO_3M 基における加水分解に対する向上した安定性である。水性の環境中及び高温にて、スルホン化されたポリエーテルケトンの脱スルホン化が起こる場合がある。加水脱スルホン化度は、芳香環の電子状態に依存するということが知られている。スルホン化ポリマーを水性媒体中で用いる場合には、スルホン化ポリマーの性質が一定に保たれることは、きわめて重大である。従って、前記の用途の場合では、少ししか脱スルホン化されないか又は全く脱スルホン化されないスルホン化ポリエーテルケトンの使用が有利である。結果として、 $\text{O}-\text{フェニレン}-\text{CO}$ 単位にできるだけ多くのスルホン酸基が存在するポリマーが、前記の場合において、特に適切である。スルホン化に引き続いて、スルホン酸基(SO_3H)は、既知の方法によって塩の形態(SO_3M)へと変換される。

記載された方法は、スルホン化度がある程度以上の場合には、例えばNMP又はDMSOといった一般の溶媒に可溶であるスルホン化された生成物を与える。

(17)

本発明の方法によって調製されたポリマー電解液は、好ましい実施様態において、少なくとも1重量%の式(III)のポリエーテルケトン、並びに、主要成分として、非プロトン性溶媒、例えばN-メチルピロリドン(NMP)又はジメチルスルホキシド(DMSO)を含む。ポリマー電解液を続いて使用するという目的のために、かかる電解液は、必要により、さらなるスルホン化されていないポリマー、又はさもなくは少量の助剤を含んでいても良い。

本発明によるポリマー電解液は、非対称の膜、例えばナノ濾過、限外濾過若しくは精密濾過用の膜の製造、及び厚さが5 μ m乃至1 mmの範囲である凝集性のフィルムの製造に特に適切である。

本発明によるポリマー電解液は、二つのポリマー電解質の表面の間の特に強い接触を確立するという、とりわけ重要な役割を有する。例えば沈殿剤と溶液を接触させた後に、多孔性の又は粗い表面を得ることができる。

新規なポリマー及びポリマー電解液、又はかかるポリマーを含むポリマーフィルムは、電気化学電池、例えば燃料電池又は水電気分解電池における使用に特に適切である。

実施例

96%の濃硫酸を、滴下漏斗とオイルバスを備えた四つ口の攪拌装置に入れ、式(I)の種々のポリエーテルケトンを溶解した。次にオレウム(20重量%のSO₃を含む)を添加し、硫酸濃度が98.5重量%乃至100重量%、又はSO₃重量濃度で0.1%乃至0.7%のオレウム濃度を有する、スルホン化混合物を得た。最適な、制御されたスルホン化を確実にするために、かかる混合物を室温へ戻した。望ましいスルホン化度に達した後、反応を停止し、生成物を単離した。生成物は、粘度測定、¹³C-NMR分光分析及び元素分析によって同定した。

表1の実施例は式(III)のホモポリマーを用いて行った。表2の実施例は式(IV)のホモポリマーを用いて行った。式(III)のポリマーは125%のS値を有し、それゆえに中程度にスルホン化可能と分類され、一方、式(IV)のポリマーは180%のS値を有し、本発明によれば、容易にスルホン化可能とみなさ

(18)

れる。

Ｏ－フェニレン－ＣＯ単位のスルホン化度（一つの繰返し単位のmol％を示すSEK）がゼロである実施例は、対照実験である。

表においては、以下の略語が使用されている：

No. は、実験番号であり；

DTは、℃で表される、溶解温度であり；

Dtは、分で表される、溶解時間であり；

PCは、重量％で表される、ポリマー濃度であり；

RKは、SO₃の重量％で表される、オレウムの反応濃度であり；

RCは、H₂SO₄の重量％で表される、硫酸の反応濃度であり；

RTは、℃で表される、反応温度（スルホン化温度）であり；

Rtは、分で表される、反応時間であり；

DSは、一つの繰返し単位のmol％で表される、スルホン化度であり；

SEEは、一つの繰返し単位のmol％で表される、Ｏ－フェニレン－Ｏ単位のスルホン化度であり；

SEKは、一つの繰返し単位のmol％で表される、Ｏ－フェニレン－ＣＯ単位のスルホン化度であり；

IVは、dl/g（濃H₂SO₄中、25℃で測定）で表される、固有粘度である。

(19)

表1：式(Ⅲ)のホモポリマー

No.	PC	DT	Dc	RC	RT	Rc	DS	SEE	SEK	IV
1	6.7	60	60	98.5	80	0	32.3	31.0	1.3	0.86
2	6.7	60	60	98.5	80	30	53.1	47.8	5.3	0.84
3	6.7	60	60	98.5	80	60	71	62.9	8.1	0.84
4	6.7	60	60	98.5	80	90	82.7	73.4	9.3	0.80
5	6.7	60	60	98.5	80	120	88.5	49.3	9.2	0.80
6	6.7	60	60	98.5	80	150	94.0	83.9	10.1	0.76
7	6.7	60	60	98.5	80	210	100.6	90.0	10.6	0.73
8	6.7	60	60	98.5	80	240	102.1	92.1	10.0	0.72
9	6.7	60	60	98.5	60	0	29.0	29.0	0	0.87
10	6.7	60	60	98.5	60	30	33.7	33.7	0	0.87
11	6.7	60	60	98.5	60	60	38.8	38.8	0	0.86
12	6.7	60	60	98.5	60	90	42.3	42.3	0	0.84
13	6.7	60	60	98.5	60	120	44.9	44.9	0	0.81
14	6.7	60	60	98.5	60	150	48.2	48.2	0	0.79
15	6.7	60	60	98.5	60	210	53.1	53.1	0	0.77
16	6.7	60	60	98.5	60	240	55.8	54.8	1.0	0.72
17	6.7	60	60	98.5	90	0	20.5	20.5	0	0.83
18	6.7	60	60	98.5	90	30	33.1	30.8	2.3	0.82
19	6.7	60	60	98.5	90	60	48.0	43.2	4.8	0.79
20	6.7	60	60	98.5	90	90	58.4	51.6	6.8	0.74
21	6.7	60	60	98.5	90	120	66.7	58.1	8.6	0.70
22	6.7	60	60	98.5	90	150	74.6	65.0	9.6	0.65
23	6.7	60	60	98.5	90	210	85.7	73.9	11.8	0.61
24	6.7	60	60	98.5	90	240	90.0	77.0	13.0	0.59
25	6.7	60	60	98.5	100	0	19.5	19.5	0	0.80
26	6.7	60	60	98.5	100	30	43.4	39.1	4.3	0.78
27	6.7	60	60	98.5	100	60	74.3	64.7	9.6	0.74
28	6.7	60	60	98.5	100	90	87.7	72.8	14.9	0.71

(20)

No.	PC	DT	Dt	RC	RT	Rt	DS	SES	SEK	IV
29	6.7	60	60	98.5	100	120	96.5	83.0	13.5	0.68
30	6.7	60	60	98.5	100	150	103.2	86.7	16.5	0.63
31	6.7	60	60	98.5	100	210	11.8	93.5	18.3	0.59
32	6.7	60	60	98.5	100	240	115.2	95.3	19.9	0.55
33	6.7	60	60	90.0	80	0	37.7	37.7	0	0.86
34	6.7	60	60	90.0	80	30	38.2	38.2	0	0.86
35	6.7	60	60	90.0	80	60	38.7	38.7	0	0.83
36	6.7	60	60	90.0	80	90	39.2	39.2	0	0.82
37	6.7	60	60	90.0	80	120	39.7	39.7	0	0.81
38	6.7	60	60	90.0	80	150	41.6	41.6	0	0.79
39	6.7	60	60	90.0	80	210	44.3	44.3	0	0.76
40	6.7	60	60	90.0	80	240	45.7	45.7	0	0.75
41	6.7	60	60	99.0	80	0	30.4	29.4	1.0	0.85
42	6.7	60	60	99.0	80	30	48.2	43.3	4.9	0.84
43	6.7	60	60	99.0	80	60	68.3	59.9	8.4	0.81
44	6.7	60	60	99.0	80	90	82.0	73.9	8.1	0.79
45	6.7	60	60	99.0	80	120	88.9	76.1	12.8	0.77
46	6.7	60	60	99.0	80	150	93.9	83.0	10.9	0.73
47	6.7	60	60	99.0	80	210	99.5	84.6	14.9	0.70
48	6.7	60	60	99.0	80	240	101.8	86.5	15.3	0.68
49	6.7	60	60	95.2	80	0	25.4	25.4	0	0.85
50	6.7	60	60	95.2	80	30	29.4	29.4	0	0.85
51	6.7	60	60	95.2	80	60	32.8	32.8	0	0.83
52	6.7	60	60	95.2	80	90	35.4	35.4	0	0.84
53	6.7	60	60	95.2	80	120	38.2	38.2	0	0.84
54	6.7	60	60	95.2	80	150	41.0	41	0	0.80
55	6.7	60	60	95.2	80	210	45.1	46.1	0	0.79
56	6.7	60	60	95.2	80	240	48.4	48.4	0	0.76

(21)

表2：式(IV)のホモポリマー

No.	PC	DT	Dt	RC	RT	Rt	DS	SR	SRK	IV
1	6.7	60	60	95	60	0	27.2	27.2	0	0.93
2	6.7	60	60	95	60	30	32.4	32.4	0	0.93
3	6.7	60	60	95	60	60	35.7	35.7	0	0.92
4	6.7	60	60	95	60	90	39.1	39.1	0	0.90
5	6.7	60	60	95	60	120	42.5	42.5	0	0.87
6	6.7	60	60	95	60	180	49.3	49.3	0	0.86
7	6.7	60	60	95	60	240	54.8	54.0	0.8	0.86
8	6.7	60	60	95	60	300	59.1	58.1	1.0	0.85
9	6.7	60	60	95	60	360	63.6	62.5	1.1	0.85
10	6.7	60	60	97	70	0	34.3	33.0	1.3	0.88
11	6.7	60	60	97	70	30	59.7	53.2	6.5	0.87
12	6.7	60	60	97	70	60	72.1	63.8	8.3	0.86
13	6.7	60	60	97	70	90	82.2	72.7	9.5	0.84
14	6.7	60	60	97	70	120	89.4	79.9	9.5	0.82
15	6.7	60	60	97	70	150	101.5	89.3	12.2	0.79
16	6.7	60	60	97	70	180	110.2	96.2	14.0	0.75
17	6.7	60	60	97	70	240	116.3	100	16.3	0.74
18	6.7	60	60	97	70	300	122.7	100	22.7	0.73
19	6.7	60	60	98	90	0	31.2	29.1	1.1	0.84
20	6.7	60	60	98	90	30	103.9	89.5	14.4	0.80
21	6.7	60	60	98	90	60	119.8	97.8	22.0	0.78
22	6.7	60	60	98	90	90	128.5	100	28.5	0.72
23	6.7	60	60	98	90	120	140.2	100	40.2	0.70
24	6.7	60	60	98	90	150	145.2	100	45.2	0.68
25	6.7	60	60	98	90	225	148.7	100	48.7	0.65
26	6.7	60	60	98	60	0	32.5	31.7	0.8	0.87
27	6.7	60	60	98	60	30	55.4	49.9	5.5	0.87

(22)

No.	PC	DT	Dc	RC	RT	Rt	DS	SEE	SEX	IV
28	6.7	60	60	98	60	60	68.1	60.5	7.6	0.86
29	6.7	60	60	98	60	90	79.5	72.6	6.9	0.84
30	6.7	60	60	98	60	120	89.2	80.8	8.4	0.83
31	6.7	60	60	98	60	150	96.5	86.5	10.0	0.78
32	6.7	60	60	98	60	180	102.1	93.9	8.2	0.75
33	6.7	60	60	98	60	240	110.6	96.5	14.1	0.72
34	6.7	60	60	98	60	300	121.8	100	21.8	0.70
35	6.7	60	60	95	90	0	35.5	35.5	0	0.85
36	6.7	60	60	95	90	30	58.2	50.1	8.1	0.85
37	6.7	60	60	95	90	60	82.3	73.4	8.9	0.84
38	6.7	60	60	95	90	90	95.7	86.5	9.2	0.81
39	6.7	60	60	95	90	120	105.1	97.6	7.5	0.79
40	6.7	60	60	95	90	150	115.3	98.5	16.8	0.76
41	6.7	60	60	95	90	180	120.7	100	20.7	0.76
42	6.7	60	60	95	90	240	132.4	100	32.4	0.73
43	6.7	60	60	95	90	300	135.8	100	35.8	0.72

(23)

表3：式(V)のホモポリマー

No.	PC	DT	Dt	RK	RT	Rt	SEN	SEK	DS	IV
1	6.7	50	60	0.4	60	0	0	2.3	2.3	0.92
2	6.7	50	60	0.4	60	30	0	8.7	8.7	0.91
3	6.7	50	60	0.4	60	60	0	14.0	14.0	0.88
4	6.7	50	60	0.4	60	90	0	17.2	17.2	0.84
5	6.7	50	60	0.4	60	120	0	20.2	20.2	0.85
6	6.7	50	60	0.4	60	150	0	23.5	23.5	0.81
7	6.7	50	60	0.7	50	0	0	3.7	3.7	1.00
8	6.7	50	60	0.7	50	30	0	7.0	7.0	0.97
9	6.7	50	60	0.7	50	60	0	11.1	11.1	0.92
10	6.7	50	60	0.7	50	120	0	17.8	17.8	0.90
11	6.7	50	60	0.7	50	180	0	22.1	22.1	0.82
12	6.7	50	60	0.7	50	240	0	26.0	26.0	0.85
13	6.7	50	60	0.7	50	360	0	31.5	31.5	0.82
14	6.7	50	60	0.7	50	460	0	38.2	38.2	0.75
15	6.7	50	60	0.7	50	525	0	41.0	41.0	0.73
16	6.7	50	60	0.7	70	0	0	2.7	2.7	0.95
17	6.7	50	60	0.7	70	60	0	40.2	40.2	0.78
18	6.7	50	60	0.7	70	120	0	62.3	62.3	0.72
19	6.7	50	60	0.7	70	180	0	75.2	75.2	0.61
20	6.7	50	60	0.7	70	240	0	84.2	84.2	0.59
21	6.7	50	60	0.7	70	320	0	92.0	92.0	0.56
22	6.7	50	60	0.1	50	0	0	1.2	1.2	1.03
23	6.7	50	60	0.1	50	60	0	2.1	2.1	0.98
24	6.7	50	60	0.1	50	120	0	4.1	4.1	0.93
25	6.7	50	60	0.1	50	180	0	5.7	5.7	0.90

No.	PC	DT	Dt	RK	RT	Rt	SEN	SEK	DS	IV
26	6.7	50	60	0.1	50	240	0	7.3	7.3	0.88
27	6.7	50	60	0.1	50	300	0	9.1	9.1	0.89
28	6.7	50	60	0.1	50	435	0	12.9	12.9	0.85
29	6.7	50	60	0.1	70	0	0	2.5	2.5	0.90
30	6.7	50	60	0.1	70	30	0	14.9	14.9	0.88
31	6.7	50	60	0.1	70	60	0	17.7	17.7	0.86
32	6.7	50	60	0.1	70	120	0	21.2	21.2	0.83
33	6.7	50	60	0.1	70	180	0	23.4	23.4	0.78
34	6.7	50	60	0.1	70	330	0	31.9	31.9	0.73
35	6.7	50	60	0.1	70	390	0	35.2	35.2	0.71

(24)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int. Appl. No. PCT/EP 96/01177
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G65/48 H01M10/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 575 807 (HOECHST) 29 December 1993 see page 6, line 38 - line 50; claims 4-14 see page 4, line 35 - line 45 see page 6, line 25 - line 38	1-30
Y	see page 4, line 1-8 ---	6-19
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-013709 XP002003196 & JP,A,63 291 920 (SUMITOMO) see abstract ---	1-5, 20-30
Y	EP,A,0 041 780 (ICI) 16 December 1981 see page 1, line 18 - line 21 ---	6-19
Y	EP,A,0 008 895 (ICI) 19 March 1980 see page 1, line 25 - line 30 -----	6-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 May 1996		Date of mailing of the international search report 11.07.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Devriese, K

(25)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 96/01177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-575807	29-12-93	CA-A- 2098159	12-12-93
		JP-A- 6049202	22-02-94
		US-A- 5362836	08-11-94
EP-A-41780	16-12-81	JP-C- 1593051	14-12-90
		JP-B- 2016335	16-04-90
		JP-A- 57025328	10-02-82
		US-A- 4419486	06-12-83
EP-A-8895	19-03-80	EP-A,B 0008894	19-03-80
		EP-A,B 0029633	03-06-81
		JP-C- 1512209	09-08-89
		JP-A- 55036296	13-03-80
		JP-B- 63051174	13-10-88
		JP-C- 1390886	23-07-87
		JP-A- 55048222	05-04-80
		JP-B- 61036781	20-08-86
		JP-C- 1650209	30-03-92
		JP-B- 3012094	19-02-91
		JP-A- 62089730	24-04-87
		JP-C- 1584173	22-10-90
		JP-A- 59074128	26-04-84
		JP-B- 62028169	18-06-87
		JP-C- 1594860	27-12-90
		JP-B- 2017571	20-04-90
		JP-A- 61043630	03-03-86
		SE-A- 7808919	25-02-79
		US-A- 4273903	16-06-81
		US-A- 4268650	19-05-81

(26)

 フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B

(31) 優先権主張番号 1 9 5 4 8 4 2 3. 1
 (32) 優先日 1995年12月22日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 1 9 6 1 0 3 0 3. 7
 (32) 優先日 1996年3月18日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, KR, US
 (72) 発明者 シュネラー, アルノルト
 ドイツ連邦共和国デー64409 メッセル,
 ベルリナー・シュトラッセ 37
 (72) 発明者 ヴィッテラー, ヘルムート
 ドイツ連邦共和国デー65929 フランク
 フルト・アム・マイン, ヨハネスアレー
 12